

## A kalciumszulfát oldhatósága számításának elvi alapjai a kémiai és talajkémiai szakirodalomban

A kémiai talajjavítással foglalkozó szakirodalomban sok adatot találunk a különböző kalciumszulfát-tartalmú anyagoknak a szikes talajok kémiai javításában betöltött szerepéről [2, 3, 4, 5, 6, 13, 29]. A javítás folyamatának fizikai-kémiai alapja a talajban levő szabad karbonátok kicsapása kalciumkarbonát formájában, és így a talaj pH-értékének csökkentése, s ezzel egyidejűleg a kalcium–nátrium ioncsere, mely a kationok arányát a kalcium javára tolja el a talajoldatban és ennek megfelelően a talaj szilárd fázisának felületén is. A talajoldat kalcium koncentrációjának növelése tehát a reakció lefolyását elősegíti.

Lúgos kémhatású, kicserélhető nátriumionokkal 15–20%-nál jobban telített talajok esetében olyan talajjavító anyagokat kell alkalmazni, melyek lúgos közegben is jól oldódnak, és a talaj folyadékfázisában az ionok koncentráció arányát a kalciumion javára tolják el, stabil kalciumion koncentrációt biztosítva a folyadékfázisban.

Ilyen vegyületek a kalciumnitrát, kalciumklorid és kalciumszulfát. A fentiek közül ásványi nyersanyagként, valamint ipari melléktermékként elsősorban a kalciumszulfát áll rendelkezésre, ezért ennek alkalmazása a legelterjedtebb.

Az ásványi eredetű kalciumszulfát tartalmú anyagok közül talajjavításra a gipsz a legalkalmasabb, az anhidrit tulajdonságai kedvezőtlenebbek. Magyarországon a perkupai bányában elsősorban anhidritet termelnek ki.

A kalciumszulfát-tartalmú ipari hulladékok (gipsziszapok) használata technológiai és gazdaságossági szempontból körülményesebb. Hazánkban, külföldi tapasztalatok alapján kísérletek folynak a foszfor műtrágya gyártásakor melléktermékként keletkező ún. foszfor-gipsz talajjavításra való felhasználásáról.

### *A kalciumszulfát oldhatósága elektrolitoldatokban*

A kalciumszulfát kémiai hatékonysága a fentiek alapján nagymértékben függ oldhatóságától, amit viszont a talajoldat kémiai összetétele, koncentrációja jelentősen befolyásol. Ezért fontos a kalciumszulfát oldhatóságának ismerete az elektrolitoldatokban és azok elegyeiben.

A kalciumszulfát különböző kristályvíz tartalmú formáinak ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  — gipsz,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  — hemihidrát,  $\text{CaSO}_4$  — anhidrit) oldódásáról sok adatot találunk a kémiai és talajkémiai szakirodalomban. Ezek megadják a fenti anyagok oldhatóságát vízben, idegen és saját ionok jelenlétében, és leírják az oldhatóság hőmérséklet függését.

A kalciumszulfát oldhatóságát és ennek az oldat kémiai összetételétől való függését kémiai kézikönyvek [28] is megadják. Részletesebb adatokat tartalmaznak (táblázatosan, ill. grafikusan) az alábbi publikációk. LONGENECKER és LYERLY [14] különböző koncentrációjú  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  és  $\text{NaHCO}_3$  oldatokban, NAKAYAMA és RASNICK [20]  $\text{NaCl}$  és  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NAKAYAMA [23]  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$  és  $\text{Na}$ -acetát, TANJI [30]  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  és  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , BENNETT és ADAMS [7]  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , oldatokban és elegyeikben adja meg az oldhatóságot, BOCK [8], POWER, FABUSS és SATTERFIELD [26], MARSHALL, SLUSHER és JONES [15, 16]  $\text{NaCl}$ , OSTROFF és METLER [25]  $\text{NaCl}$  és  $\text{MgCl}_2$ , DENMAN [12]  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  és  $\text{NaCl}$ , YEATTS és MARSHALL [32]  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  és  $\text{NaNO}_3$  elegyek oldataiban, MARSHALL és SLUSHER [17] pedig tenger- és sós vizekben. Több közleményben az oldhatóság hőmérséklet függéséről is találhatók adatok, melyeket táblázat-

ban és grafikusan adnak meg [8, 12, 15, 16, 17, 25, 26, 28, 32].

SEIDELL és LINKE [28] megadja a tengervíz átlagos összetételét, és ehhez hasonló összetételű —  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  és  $\text{K}_2\text{SO}_4$  sókat tartalmazó — oldatban a  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  és a  $\text{CaSO}_4$  oldhatóságát, mely az oldat párolgása és töményedése következtében kezdetben nő, majd egy maximális érték elérése után csökken.

#### *Az ionpárpépződés hatása a kalciumszulfát oldhatóságára*

Az oldódási viszonyok pontosabb leírása válik lehetővé az ionpárpépződési modell figyelembevételével. Eszerint az elektrolit-oldatokban az ionok elektrosztatikus kölcsönhatása miatt ionpárok keletkeznek, s emiatt csökken a szabad, hidratált ionok száma. Az elektrolit összetételének meghatározása különböző számítási modellekkel történhet [1, 10, 19].

A termodinamikai oldhatósági szorzat számításakor figyelembe kell venni az ionpárpépződést, mert csak így kapunk az oldódási egyensúlyra valóban jellemző értéket. A kalciumszulfát termodinamikai oldhatósági szorzata — mely a telített oldat kalcium- és szulfátion aktivitás értékeinek szorzata — nagymértékben csökken ha csak a disszociált (ionpárban részt nem vevő) kalcium- és szulfátionokat vesszük számításba. Ahhoz, hogy a

$$K_{sp} = s^2$$

egyenlet teljesüljön ( $K_{sp}$  = a kalciumszulfát termodinamikai oldhatósági szorzata,  $s$  = oldhatóság), három feltételnek kell teljesülnie [18]. Ezek:

1. az elektrolitban az ionok nem képeznek ionpárokat,
2. jogos a koncentráció használata az aktivitás helyett, azaz az aktivitási koefficiensek értéke 1,
3. sem a kalcium-, sem a szulfátionok nem vesznek részt protolitikus mellékreakciókban.

A három feltétel közül az utóbbi megközelítőleg igaz, e hatás elhanyagolható, az első kettő azonban nem áll fenn. A gipszrel telített vízben például a jelentős elektrosztatikus erők miatt az ionoknak csak kb. kétharmada van disszociált állapotban, és a termodinamikai oldhatósági szorzat az ionkoncentrációk szorzatának negyedrészt sem éri el.

Ez más szavakkal úgy is megfogalmazható [22], hogy az oldhatósági szorzatot túlbecsüljük, a szilárd fázis oldhatóságát pedig alábecsüljük, ha nem vesszük figyelembe az első két feltételt. A  $\text{CaSO}_4$  ionpárokat számításba vevő termodinamikai

oldhatósági szorzat értéke  $2,44 \cdot 10^{-5}$ , a teljes disszociációt feltételező érték viszont  $4,35 \cdot 10^{-5}$ . Elektrolit-elegekben az ionerősség növekedéséből adódó aktivitási koefficiens csökkenést a kalcium- és szulfátionok oldhatóságának növekedése ellensúlyozza, és ugyancsak az oldhatóság növekedésének irányába hat, hogy ezek az ionok ionpárokat alkotnak egymással, és az oldatban levő egyéb ionokkal.

A szakirodalomban több adat is található a kalciumszulfát termodinamikai oldhatósági szorzat értékeire [7, 9, 15, 16, 17, 18, 20, 22, 25, 26, 27, 32]. Ezeket kalciumszulfáttal telített desztillált vízben határozzák meg, vagy a különböző sóoldatokra számított értékeket extrapolálják 0 ionerősségre. Az ionpárpépződést nem minden esetben veszik figyelembe. A gipsz termodinamikai oldhatósági szorzata az irodalmi adatok szerint így  $25^\circ\text{C}$ -on  $2,4 \cdot 10^{-5}$  —  $4,4 \cdot 10^{-5}$ -ig terjed. Az anhidrit  $K_{sp}$  értéke magasabb.

A termodinamikai oldhatósági szorzat hőmérséklettel való változásáról széles tartományban kapunk képet [15, 16, 17, 25, 26, 32].

#### *Számítási modellek*

A szakirodalomban különböző számítási modellek segítségével veszik figyelembe az ionpárpépződésnek a kalciumszulfát oldhatóságára gyakorolt hatását.

RANCE és DAVEY [27]  $20^\circ\text{C}$ -on desztillált vizet telített gipszrel. Kiszámították, hogy a telített oldatban az összes kalcium 32,1%-a  $\text{CaSO}_4$  ionpár formájában van jelen. Az ionpárban részt nem vevő kalcium- és szulfátionok aktivitásából a gipsz termodinamikai oldhatósági szorzata  $2,46 \cdot 10^{-5}$ -nek adódott.

Módszerük lényege, hogy a kalciumionok koncentrációjának atomabszorpciós spektrofotométerrel mért értékeiből kiindulva, a DEBYE—HÜCKEL-egyenlettel számították a kalcium- és szulfátionok individuális aktivitási koefficienseit, ezekből a kalciumszulfát közepes aktivitási koefficiensét, majd a

$$K_{sp} = \gamma_{\text{CaSO}_4} \times m_{\text{Ca}^{2+}} \times m_{\text{SO}_4^{2-}}$$

egyenlet alapján — melyben „m” a mól-koncentrációkat jelöli, — a gipsz termodinamikai oldhatósági szorzatát. A  $\text{CaSO}_4$  ionpárkoncentrációt a  $K_{sp}/K_d$  összefüggésből kapták, ahol  $K_d$  a  $\text{CaSO}_4$  ionpár disszociációs állandója. Az ionpár koncentrációt levonva a mért koncentrációkból, új korrigált ionkoncentráció értékeket kaptak, melyek az új ciklus kiinduló értékei. Az iterációs eljárást addig folytatták.

míg  $K_{sp}$  már nem változott az egymást követő lépések során.

A  $\text{CaSO}_4$  ionpár egyensúlyi állandóját a kémikusok oldhatósági, vezetőképességi és ionaktivitás mérésekkel határozták meg. Eszerint értéke  $4,9 \times 10^{-3} - 5,2 \times 10^{-3}$  közt változik.  $K_d$  megválasztása természetesen befolyásolja  $K_{sp}$  értékét. NAKAYAMA [22] grafikusan ábrázolta a  $K_d - K_{sp}$  összefüggést.

A fenti számítási modellt alkalmazza MEITES, PODE és THOMAS is [18]. Ők azonban a  $\text{CaSO}_4$  ionpár aktivitási koefficiensét nem 1-nek veszik, hanem a  $\log \gamma_0 = \text{BI}$  egyenletből (ahol  $B = 0,1$ ), mint az ionerősség függvényét számítják. Növekvő ionerősséggel az ionpár aktivitási koefficiense kismértékben nő, azonban értéke a telített oldatban 1,0097, tehát alig különbözik 1-től. Az iterációs eljárás végén  $K_{sp} = 2,58 \times 10^{-5}$  értéket kaptak.

NAKAYAMA [23] harmadfokú empirikus egyenletet állít fel a  $\text{CaSO}_4$  ionpár aktivitási koefficiense ionerősség függvényének jellemzésére. Az így kapott értékek egyenlők 1-gyel, vagy nagyobbak, szemben a YEATTS és MARSHALL [32] által számítottakkal, akik a  $-\log \gamma_{\text{CaSO}_4}$  értéket  $\sqrt{I}$  függvényében fejezik ki, és  $\gamma_0$ -ra 1-et vagy egyenlő kisebb értékeket kapnak.

NAKAYAMA [23] a  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  és  $\text{Na}$ -acetát oldatokban mért gipsz oldhatóság értékekből, a kalcium-szulfát termodinamikai oldhatósági szorzata és a  $\text{NaSO}_4$  és  $\text{CaSO}_4$  ionpárok disszociációállandóinak ismeretében, tömeg- és töltésmérlegek felállításával és a kapott nem lineáris egyenletrendszer számítógépes megoldásával az oldatokban a  $\text{CaSO}_4$  és  $\text{NaSO}_4$  mellett feltételezhetően jelenlevő ionpárok disszociációs állandóit számítja. Ezen  $K_d$  értékek felhasználásával a sóoldatok elegyeiben számították a gipsz oldhatóságát. Ez a mért értékekkel akkor egyezett jól, ha a már említett empirikus egyenlettel számították  $\gamma_{\text{CaSO}_4}$  értékét.

Az ionok aktivitási koefficiensének számítása történhet a DEBYE–HÜCKEL egyenlettel

$$-\log \gamma = \frac{Az^2 \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}},$$

ahol  $I$  = ionerősség,  $z$  = vegyérték, „a” az ion méretére, ill. a kation és anion közti legkisebb távolságra jellemző érték,  $A$  és  $B$  konstans; vagy ennek módosított formájával, a DAVIES ([11] 39. o.) egyenlettel:

$$-\log \gamma = Az^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I \right)$$

Az egyenlet 0,1 mól/l ionerősséig alkalmas az elektrolitoldatokban levő ionok aktivitási koefficiensének számítására. Efelett 2%-nál nagyobb lehet a számítás hibája [11]. TANJI [30], NAKAYAMA [23] és MINKIN, JENDOVICKIJ, LEVCSENKO [19] ezzel az egyenlettel számítja az ionok aktivitási koefficiensét. CORSARO [9] „a” értékét úgy választja meg, hogy a DEBYE–HÜCKEL és a DAVIES-egyenlettel kapott értékek közel azonosak legyenek. A gipsz termodinamikai oldhatósági szorzatát grafikusan számolja a

$$\log K_1 = \log K_{sp} + 2A \cdot z_{\text{Ca}^{2+}} z_{\text{SO}_4^{2-}} \frac{\sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}$$

egyenlet segítségével, ahol  $K_1$  az ionkon-

centrációk szorzata.  $\log K_1$  értékét  $\frac{\sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}$

függvényében ábrázolva lineáris összefüggést kapott, melynek ordináta metszéspontja adja a termodinamikai oldhatósági szorzat értékét. Amennyiben az ionerősség számításakor figyelembeveszi a kalcium-szulfát ionpárképzését,  $K_{sp} = 4,00 \times 10^{-5}$ .

Hasonlóan számolták a  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ , a  $\text{CaSO}_4 \times 0,5 \text{H}_2\text{O}$  és a  $\text{CaSO}_4$  termodinamikai oldhatósági szorzatát MARSHALL és munkatársai [15, 16, 17, 32], akik az egyenletet lineáris és négyzetes taggal módosították.

Amennyiben a kalcium ionszelektív elektróddal mért ionaktivitása ismert,  $K_{sp}$  meghatározásához nincs szükség a  $\text{CaSO}_4$  ionpár disszociációállandójának ismeretére [20]. NAKAYAMA és RASNICK a kalcium mért ionkoncentráció és ionaktivitás értékéből kiindulva iterációs módszerrel számította a gipsz termodinamikai oldhatósági szorzatát különböző sóoldatokban, és ezt 0 ionerősségre extrapolálva

$$K_{sp} = (2,50 \pm 0,10) \times 10^{-5}$$

értéket kapott.

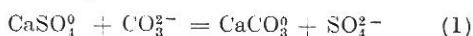
Számították a  $\text{CaSO}_4$  ionpár disszociációállandóját is, és ezt  $(5,32 \pm 0,37) \times 10^{-3}$ -nak találták nulla ionerősségre extrapolálva. Ez az adat számítási modelljük érvényességét bizonyította, mivel jól egyezett a más úton meghatározott irodalmi adattal.

#### Talajtani alkalmazás

Az alábbiakban az ionpárképződésnek a kalciumszulfát oldódására gyakorolt hatását szorosabban a talajtani szempontok szerint tárgyaló publikációkat ismertetünk.

NAKAYAMA [21] a kalcium ionpárképzését vizsgálta kalciumszulfát – bikarbonát – karbonát rendszerekben, így modellezve a gipsz, mint kémiai javítóanyag

hatását a szikes talajokra. Grafikusán ábrázolta a  $\text{SO}_4^{2-} - \text{CO}_3^{2-}$ , ill. a  $\text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^-$  ionaktivitások függvényében a  $\text{CaSO}_4^0 - \text{CaCO}_3$ , ill. a  $\text{CaSO}_4^0 - \text{CaHCO}_3^+$  ionpárok megoszlását a



és



egyenletek alapján és ezek egyensúlyi állandóinak ismeretében. A diagramok lehetővé teszik az egyensúlyi rendszerben jelenlévő komponensek mennyiségének gyors értékelését. Például  $(\text{CaCO}_3) : (\text{CaSO}_4) = 1 : 1$  esetben a szulfátion aktivitása 450-szer nagyobb, mint a karbonáté,  $(\text{CaHCO}_3^+) : (\text{CaSO}_4^0) = 1 : 1$  esetén pedig a hidrokarbonátion aktivitás a szulfátionak tízszerese. Telített  $\text{CaCO}_3 - \text{CaSO}_4$  oldatban, melyben a karbonátion aktivitás  $1 \times 10^{-5}$ , a szulfátion aktivitás pedig  $5 \times 10^{-3}$  nagyságrendű, a  $\text{CaCO}_3$  ionpárok túlsúlya jellemző, továbbá a kalcium nagy része ( $> 90\%$ ) ionpár formájában van jelen.

A kalciumszulfát – karbonát – bikarbonát rendszer esetén a viszonyokat térbeli koordináta rendszerben lehet ábrázolni,  $(\text{HCO}_3^-)$ ,  $(\text{CO}_3^{2-})$  és  $(\text{SO}_4^{2-})$  tengelyekkel. Ez az ábrázolás azonban bonyolultsága miatt gyakorlati célokra nem megfelelő.

A fenti egyensúlyok természetesen nagymértékben függenek a talajoldat pH-értékétől. Alacsony pH-nál a  $\text{CaSO}_4^0 + \text{HCO}_3^-$  (2), reakció dominál, magasnál pedig a  $\text{CaSO}_4^0 + \text{CO}_3^{2-}$  (1). Ezért például pH = 6-nál a kalcium főleg  $\text{CaSO}_4^0$  ionpárt képez és az összes kalcium 19%-a asszociált. pH = 8-nál azonban a  $\text{CaCO}_3$  forma jut túlsúlyba és egyidejűleg nő az ionpárba lépő kalcium mennyisége.

NAKAYAMA szerint ezek a jelenségek okozzák azt, hogy ha sok alkáli karbonátot tartalmazó talajokat gipsszel kezelnek, ez nem eredményezi e talajok fizikai-kémiai tulajdonságainak áttűtő javulását. Ugyanis az oldatba jutó kalcium egy része nem ionos formájú,  $\text{CaSO}_4^0$  és méginkább  $\text{CaCO}_3$  ionpárt képez, és nem vesz részt a talaj adszorpciós komplexuma nátriumionjainak kicserélésében. Véleményünk szerint ez helytelen következtetés, a talajban fennálló bonyolult egyensúlyokat nem lehet így leegyszerűsítve magyarázni. Az oldódási, kicserélődési és ionpárképződési folyamatok ugyanis kölcsönösen hatnak egymásra. Az ionpárképződés valóban csökkenti a szabad ionok számát, de ez az oldódási egyensúlyt eltolja az oldhatóság növekedésének irányába.

BENNETT és ADAMS [7] a korábban már

ismertetett számítási modell [1] érvényességét ellenőrizte gipsszel telített talajoldatok esetén. Az iterációs eljárás végén kapott kalcium- és szulfátion aktivitásokból számolták a gipsz termodinamikai oldhatósági szorzatát. Gipsszel telített vízben ez  $2,58 \times 10^{-5}$ , a modell oldatok esetén  $2,13 \times 10^{-5} - 2,79 \times 10^{-5}$ , a talajoldatokra  $2,41 \times 10^{-5} - 2,92 \times 10^{-5}$  volt.

Másrészt számították a modelloldatokban közepes aktivitási koefficiensét, és ezt ábrázolták az ionerősség négyzetgyöke függvényében. Ezután a talajoldatok ionerősségének négyzetgyökénél leolvasták a megfelelő  $\gamma_{\pm}$  értéket a szulfátos rendszerek görbéjéről, és ennek négyzetével szorozták a talajoldatok mért kalcium- és szulfátion-koncentráció értékeit. Az így kapott „mért” termodinamikai oldhatósági szorzatokat összehasonlították az iteratív számítással nyertekkel, és elég jó egyezést kaptak.

A talajoldatok  $\sqrt{I}$  értékeinek függvényében ábrázolva a közepes, ill. az iterációval kapott aktivitási koefficienseket úgy találták, hogy az előbbiek kisebbek, és a két pontsor párhuzamos. Ez azt mutatja, hogy a számítási modell nem veszi figyelembe kellőképpen az ionok közti összes hatást, és további finomításra szorul.

TANJI [30] két és négy iont tartalmazó modell oldatokra az eredeti – gipsszel nem kezelt – oldatok mért ionkoncentrációi, a gipsz termodinamikai oldhatósági szorzata és a  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$  és  $\text{NaSO}_4^-$  ionpárok egyensúlyi állandóinak ismeretében iterációval számította az oldódó, ill. kicsapódó gipsz mennyiségét, és az ionpárképződést. Az oldódás számításánál

$$m_{\text{Ca}} = m_{\text{Ca}}^0 + X,$$

$$m_{\text{SO}_4} = m_{\text{SO}_4}^0 + X,$$

$$K_{sp} = m_{\text{Ca}} \cdot \gamma_{\text{Ca}} \cdot m_{\text{SO}_4} \cdot \gamma_{\text{SO}_4}$$

egyenletekből indult ki, ahol  $m_{\text{Ca}}^0$  és  $m_{\text{SO}_4}^0$  ezen ionok kezdeti, mért koncentrációja, X az oldódó gipsz számítandó mennyisége.

A  $\text{CaSO}_4^0$  ionpár képződését (Y) az

$$m_{\text{Ca}} = m_{\text{Ca}}^0 - Y,$$

$$m_{\text{SO}_4} = m_{\text{SO}_4}^0 - Y,$$

$$m_{\text{CaSO}_4^0} = m_{\text{CaSO}_4^0}^0 + Y \text{ és}$$

$$K_d = \frac{m_{\text{Ca}} \cdot \gamma_{\text{Ca}} \cdot m_{\text{SO}_4} \cdot \gamma_{\text{SO}_4}}{m_{\text{CaSO}_4^0} \cdot \gamma_{\text{CaSO}_4^0}}$$

egyenletek alapján számította és hasonlóan kapta meg a  $\text{MgSO}_4^0$  és  $\text{NaSO}_4^-$  ionpárkon-

centrációkat. Az iterációs program addig végzi az egyenletrendszerek megoldását, míg minden számított érték megfelel az egyensúlyi állapotnak. A számítási modell jóságát a mért és számított ionaktivitás és oldhatóság értékek megfelelő egyezése bizonyította.

Idegen ionok jelenlétében (pl.  $\text{NaCl}$ , és méginkább  $\text{MgCl}_2$  oldatban) a gipsz oldhatósága nő, egyrészt a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{SO}_4^{2-}$  ionok aktivitási koeficienseinek az ionerősség növekedéséből adódó csökkenése, másrészt az ionpároképződés miatt.  $\text{MgCl}_2$  oldatban például a  $\text{SO}_4^{2-}$  ionok aktivitása csökken, mert  $\text{MgSO}_4$  ionpárok képződnek, a kalciumsulfát termodinamikai oldhatósági szorzata viszont csak úgy lehet állandó, ha a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok aktivitása, azaz a gipsz oldhatósága nő.

Saját ionok jelenlétében (pl.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  és  $\text{MgSO}_4$  oldatban) a gipsz oldhatósága csökken az oldhatósági szorzat állandósága miatt. Az ionpároképződés ezzel ellentétes hatású, ezért az  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  oldatok sorrendjében csökken a gipsz oldhatósága.

Csak a  $\text{CaSO}_4$  ionpárok képződését veszi figyelembe TANJI és munkatársai [31] korábbi számítási modellje, melynek részletes programját is közlik. A modell célja az egyensúlyi sókoncentrációk számítása a talaj – talajoldat – gipsz rendszerben adott nedvességtartalom esetén. Az oldódó és kicsapódó gipsz és a  $\text{CaSO}_4$  ionpárok koncentrációján túlmenően a kicsierelődési egyensúlyban résztvevő kationok mennyiségét is számolják. Ehhez a DEBYE–HÜCKEL egyenletet, a gipsz termodinamikai oldhatósági szorzatát, a  $\text{CaSO}_4$  ionpár disszociáció állandóját és a kationcsere egyenleteket veszik alapul. Táblázatban mutatják be, ahogy csökkenő víztartalommal nő az oldott anyag koncentrációja, az ionális egyensúlyt pedig a kationcsere, a  $\text{CaSO}_4$  képződés és a gipsz kicsapódása egyaránt befolyásolja.

OSTER és MC NEAL [24] a párolgás és egyéb folyamatok miatt bekövetkező töményedés hatását vizsgálta a talajoldat összetételére, figyelembe véve a gipsz és kalcit kicsapódását, a kationcserét, az ionpároképzést és a karbonát – hidrokarbonát – pH egyensúlyt. A számítás helyességét a mért és számított elektromos vezetőképesség értékek összehasonlításával ellenőrizték.

## Irodalom

- [1] ADAMS, F.: Ionic Concentrations and Activities in Soil Solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 420–426. 1971.
- [2] ANTIPOV-KARATAEV, I. N.: Melioracija szoloncov v SzSzsZr. Izd. AN. SzSzsZr. 1953.
- [3] ANTIPOV-KARATAEV, I. N.: Szolonyectalajok megjavításával kapcsolatos fizikai-kémiai vizsgálatok. *Agrokémia és Talajtan* **9**, 163–175. 1960.
- [4] ARANY, S.: A szikes talaj és javítása. Mezőgazd. Kiadó. 1956.
- [5] ÁBRAHÁM, L.: A gipsz, mint talajjavító anyag. *Agrokémia és Talajtan* **19**, 173–192. 1970.
- [6] ÁBRAHÁM, L. & DOCSKAI, J.: Szikes talajaink hasznosítása és javítása. OMMI. 1971.
- [7] BENNETT, A. C. & ADAMS, F.: Solubility and Solubility Product of Gypsum in Soil Solutions and Other Aqueous Solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**, 288–291. 1972.
- [8] BOCK, E.: On the Solubility of Anhydrous Calcium Sulphate and of Gypsum in Concentrated Solutions of Sodium Chloride at 25 °C, 30 °C, 40 °C, and 50 °C. *Can. J. Chem.* **39**, 1746–1751. 1961.
- [9] CORSARO, G.: Ion Strength, Ion Association, and Solubility. *J. Chem. Educ.* **39**, 622–626. 1962.
- [10] DARAB, K., CSILLAG, J. & PINTÉR, L.: Elektrolitok szerkezetének vizsgálata modelldatokban és talaj-kivonatokban. *Agrokémia és Talajtan* **26**, 219–250. 1977.
- [11] DAVIES, C. W.: Ion Association. Butterworths. London. 1962.
- [12] DENMAN, W. L.: Maximum Re-use of Cooling Water. Based on Gypsum Content and Solubility. *Ind. Eng. Chem.* **53**, 817–822. 1961.
- [13] KELLEY, W.: Alkali soils, their formation, properties and reclamation. Reinhold. New York. 1951.
- [14] LONGENECKER, D. E. & LYERLY, P. J.: Chemical Characteristics of Soils of West Texas as Affected by Irrigation Water Quality. *Soil Sci.* **87**, 207–216. 1959.
- [15] MARSHALL, W. L., SLUSHER, R. & JONES, E. V.: Solubility and Thermodynamic Relationships for  $\text{CaSO}_4$  in  $\text{NaCl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  Solutions from 40° to 200 °C, 0 to 4 Molal  $\text{NaCl}$ . *J. Chem. Eng. Data* **9**, 187–191. 1964.
- [16] MARSHALL, W. L. & SLUSHER, R.: Thermodynamics of Calcium Sulfate Dihydrate in Aqueous Sodium Chloride Solutions, 0–110°. *J. Phys. Chem.* **70**, 4015–4027. 1966.
- [17] MARSHALL, W. L. & SLUSHER, R.: Solubility to 200 °C of Calcium Sulfate and its Hydrates in Sea Water and Saline Water Concentrates, and Temperature – Concentration Limits. *J. Chem. Eng. Data* **13**, 88–93. 1968.
- [18] MEITES, L., PODE, J. S. F. & THOMAS, H. C.: Are Solubilities and Solubility Products Related? *J. Chem. Educ.* **43**, 667–672. 1966.
- [19] MINKIN, M. B., JENDOVICHIJ, A. P. & LEVCSENKO, V. M.: Asszociáció ionov v pocsvennih rasztvorah. *Pocsvovedenie*. (2) 49–58. 1977.
- [20] NAKAYAMA, F. S. & RASNICK, B. A.: Calcium Electrode Method for Measuring Dissociation and Solubility of Calcium Sulfate Dihydrate. *Anal. Chem.* **39**, 1022–1023. 1967.
- [21] NAKAYAMA, F. S.: Theoretical Consideration of the Calcium Sulfate-Bicarbonate-Carbonate Interrelation in Soil Solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**, 668–672. 1969.
- [22] NAKAYAMA, F. S.: Problems Associated with the Determination and Application of the Solubility Product Constant. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 442–445. 1971.
- [23] NAKAYAMA, F. S.: Calcium Complexing and the Enhanced Solubility of Gypsum in Concentrated Sodium-Salt Solutions. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 881–883. 1971.
- [24] OSTER, J. D. & MC NEAL, B. L.: Computation of Soil Solution Composition Variation with Water Content for Desaturated Soils. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 436–442. 1971.
- [25] OSTROFF, A. G. & METLER, A. V.: Solubility of Calcium Sulphate Dihydrate in the System  $\text{NaCl}$ –

- $\text{MgCl}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  from 28° to 70 °C. J. Chem. Eng. Data. 11. 346—350. 1966.
- [26] POWER, W. H., FABUSS, B. M. & SATTERFIELD, C. N.: Transient Solute Concentrations and Phase Changes of Calcium Sulphate in Aqueous Sodium Chloride. J. Chem. Eng. Data 11. 149—154. 1966.
- [27] RANCE, J. M. & DAVEY, B. G.: Determination of the Solubility Product of Soil Constituents Such as Gypsum. Soil Sci. Soc. Amer. Proc 32. 670—672. 1968.
- [28] SEIDELL, A. & LINKE, W. F.: "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", 4th ed., 1. ACS Washington, 1958.
- [29] SZABOLCS, I.: European solonetz soils and their reclamation. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1971.
- [30] TANJI, K. K.: Solubility of Gypsum in Aqueous electrolytes as Affected by Ion Association and Ionic Strengths up to 0.15 M and at 25 °C. Environm. Sci. Technol. 3. 656—661. 1969.
- [31] TANJI, K. K. et al.: A Computer Method for Predicting Salt Concentrations in Soils at Variable Moisture Contents. Hilgardia. 38. 307—318. 1967.
- [32] YEATTS, L. B. & MARSHALL, W. L.: Apparent Invariance of Activity Coefficients of Calcium Sulfate at Constant Ionic Strength and Temperature in the System  $\text{CaSO}_4$ — $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{NaNO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$  to the Critical Temperature of Water. Association Equilibria. J. Phys. Chem. 73. 81—90. 1969.

CSILLAG JULIANNA

MTA Talajtani és Agrokémiai  
Kutató Intézete, Budapest

Érkezett: 1978. november 9.